

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

553242305245

(1)

DIALOG(R) File 350:Derwent WPIX  
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

011665689

WPI Acc No: 1998-082598/199808

XRAM Acc No: C98-027804

Purification of acrylic acid - comprises adding hydrazine compound compounds and sulphuric acid, then distilling

Patent Assignee: SUMITOMO CHEM CO LTD (SUMO )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 9316027	A	19971209	JP 96133181	A	19960528	199808 B

Priority Applications (No Type Date): JP 96133181 A 19960528

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	--------	----------	--------------

JP 9316027	A	4	C07C-057/075	
------------	---	---	--------------	--

Abstract (Basic): JP 9316027 A

Purification of acrylic acid, prepared by oxidation in the gas phase is distilled after addition of hydrazine compound compounds and sulphuric acid.

Preferably the hydrazine compounds are water-containing hydrazine, phenylhydrazine, sulphuric hydrazine, and/or hydrochloric hydrazine.

ADVANTAGE - Acrylic acid of high purity is obtained.

Dwg. 0/0

Title Terms: PURIFICATION; ACRYLIC; ACID; COMPRISE; ADD; HYDRAZINE; COMPOUND; COMPOUND; SULPHURIC; ACID; DISTIL

Derwent Class: A41; E17

International Patent Class (Main): C07C-057/075

International Patent Class (Additional): C07C-051/44; C07C-051/50

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-316027

(43)公開日 平成9年(1997)12月9日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> C07C 57/075 51/44 51/50	識別記号 2115-4H 2115-4H 2115-4H	府内整理番号 F I C07C 57/075 51/44 51/50	技術表示箇所
---	---------------------------------------	--	--------

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全4頁)

(21)出願番号 特願平8-133181	(71)出願人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22)出願日 平成8年(1996)5月28日	(72)発明者 伊美 勝治 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学 工業株式会社内
	(72)発明者 加藤 幸三 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学 工業株式会社内
	(74)代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54)【発明の名称】アクリル酸の精製方法

## (57)【要約】

【課題】 気相接触酸化法アクリル酸を重合物の生成を抑制しつつ効率的に精製しうる方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 気相接触酸化法アクリル酸にヒドラジン化合物および硫酸を添加した後、蒸留することを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 気相接触酸化法アクリル酸に、ヒドラジン化合物をおよび硫酸を添加した後、蒸留することを特徴とするアクリル酸の精製方法。

【請求項2】 アクリル酸に対するヒドラジン化合物の添加量が、50 ppm～5000 ppmであることを特徴とする請求項1記載のアクリル酸の精製方法。

【請求項3】 アクリル酸に添加するヒドラジン化合物が抱水ヒドラジン、フェニルヒドラジン、硫酸ヒドラジンおよび塩酸ヒドラジンの少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載のアクリル酸の精製方法。

【請求項4】 硫酸の添加量がヒドラジン化合物1モルに対して0.5モル～5モルであることを特徴とする請求項1記載のアクリル酸の精製方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、アクリル酸の精製方法に関する。さらに詳しくは気相接触酸化法アクリル酸をヒドラジン化合物に加えて特定物質の存在下、蒸留により精製する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 アクリル酸を気相接触酸化により製造する方法は工業的製法として良く知られた方法であるが、製造工程においてフルフラール、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類やアセトン等のケトン類が副生する事が知られている。

【0003】 近年アクリル酸は紙おむつ等の吸水性樹脂用原料としてその需要が増加しつつあるが、かかる用途においては高純度のものが要求されている。このため工業的には蒸留によるアクリル酸の精製が行われる。しかしながら上記した気相接触酸化によるアクリル酸中の不純物、特にフルフラールは通常の蒸留による除去が困難であり、かかる不純物を除去せずにアクリル酸重合体の原料として用いると重合反応時に反応の遅延、重合度の低下、重合物の着色等の問題が生じる。

【0004】 この問題を解決するために、アクリル酸の蒸留に際してヒドラジン化合物を添加する方法が提案されている。この方法は前記不純物の除去に関しては効果があるものの、蒸留時にアクリル酸の重合を引き起こすという問題がある。重合物の生成は、蒸留塔リボイラー伝熱面への付着による伝熱性能の低下や蒸留塔内での閉塞を引き起こすことにもなりかねないので、該重合物の生成を抑制しうる方法が望まれていた。

【0005】かかる問題の解決方法として、アクリル酸にヒドラジン化合物とジチオカルバミン酸銅を添加した後、蒸留することにより、蒸留時の重合防止効果と不純物の除去効果が得られることを見出し、本出願人は先にその内容を出願・公開（特開平7-228548号公報）した。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者等は気相接触酸化法アクリル酸の精製に於いて、更に工業的に廉価で、かつ優れた不純物除去効果と重合防止効果を発揮し得る方法を見出すべく鋭意検討の結果、以外にもヒドラジン化合物に特定量の硫酸を併用する場合には、上記目的を全て達成しえることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 すなわち本発明は、気相接触酸化法アクリル酸に、ヒドラジン化合物をおよび硫酸を添加した後、蒸留することを特徴とするアクリル酸の精製方法を提供するにある。

## 【0008】

【発明の実施の形態】 以下本発明をさらに詳細に説明する。本発明において使用されるアクリル酸は、プロピレンおよび/またはアクロレインを気相接触酸化する事によって得られた、所謂、気相接触酸化法アクリル酸であり、通常は不純物として、製造工程において副生するフルフラール、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類やアセトン等のケトン類を含むものである。

【0009】 ヒドラジン化合物としては、例えば、抱水ヒドラジン、フェニルヒドラジン、硫酸ヒドラジン、塩酸ヒドラジン等をあげることができる。さらに特開昭49-30312号公報に一般式で記載されているヒドラジン化合物も使用可能である。ヒドラジン化合物の添加量は、処理を目的とするアクリル酸中に存在する不純物量等により左右されるので一概に限定されないが、通常アクリル酸に対して約50 ppm～5000 ppm、好ましくは約200 ppm～3000 ppmである。これによりアクリル酸中に含まれる、アクリル酸を重合反応の原料として用いたときに悪影響を与える前記不純物、特に蒸留時アクリル酸に同伴しやすいフルフラールを除去ができる。

【0010】 ヒドラジン化合物と併用される硫酸は、高濃度品でも水等で希釈されたものでもよく、その使用量は、ヒドラジン化合物1モルに対して約0.5モル～約5モル、より好ましくは約0.8～約1.5モルの範囲で添加するのが望ましい。ヒドラジン化合物に対する硫酸の添加量が上記範囲未満の場合には、その重合防止効果が十分ではなく、他方、上記範囲を越える場合には重合防止効果は高いものの硫酸による装置腐食が問題となり実用的ではない。

【0011】 ヒドラジン化合物、硫酸の添加方法は特に制限されるものではないが、例えばそれぞれを直接アクリル酸に添加する方法や、適当な有機溶剤に溶解して添加する方法を採用してもよい。その添加温度も適宜きめることができる。これらは例えばアクリル酸製造直後に添加することもできるが、蒸留を行う直前に添加することが好ましく、工業的には蒸留装置へ供給されるアクリル酸の供給原料中や蒸留によって蒸留缶液側に還流され

る液中溶解させて供給するのが通常である。

【0012】また、本発明に於いてはヒドラジン化合物、硫酸の他に、他の公知の重合防止剤を併用することも可能である。かかる重合防止剤としてはフェノール、ハイドロキノン、メトキノン、カテコール、クレゾール等のフェノール化合物を挙げることができる。これらの添加量は、通常アクリル酸に対して約10 ppm～約500 ppm、好ましくは約50 ppm～約300 ppmである。

【0013】こうしてヒドラジン化合物および硫酸、また必要により他の重合防止剤が添加されたアクリル酸は蒸留に付され、不純物が除かれる。その方法は特に制限されるものではないが、例えば単蒸留、精密蒸留等種々の方法が適応できる。具体的には特開昭49-30312号公報の実施例に示された方法等を適応することができる。また該蒸留は連続式、バッチ式のいずれにおいても適応される。工業的には連続式が好ましい。

【0014】該蒸留における装置の接液面の材質は、例えばSUS304、SUS316等のステンレス鋼などを用いることができる。蒸留温度は100℃以下、好ましくは80℃以下、さらに好ましくは70℃以下である。

【0015】アクリル酸の滞留時間は蒸留温度によるが、蒸留温度が80～100℃の場合には通常5時間以下、好ましくは3時間以下、さらに好ましくは1時間以下である。蒸留温度が70～80℃の場合には通常20時間以下、好ましくは10時間以下、さらに好ましくは5時間以下である。蒸留温度が70℃以下の場合には通

常40時間以下、好ましくは20時間以下、さらに好ましくは10時間以下である。

#### 【0016】

【発明の効果】以上詳述した本発明方法によれば、気相接触酸化法のアクリル酸の精製を、蒸留時の重合を防止しつつ効率的に行うことができる。しかして気相接触酸化法によるアクリル酸に含まれ、このアクリル酸を重合反応の原料として用いたときに悪影響を与えていた不純物を廉価に除くことができるので、その工業的価値は頗る大である。

#### 【0017】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

#### 【0018】実施例1

精製したアクリル酸に60%ヒドラジンを0.1%添加した。その溶液に更に以下の重合防止剤を添加し、内容積20mlの蓋付き試験管に5g入れ、窒素ボックス内で100ppmの酸素を含む窒素により5分間バーリングし、試験管をその霧囲気下で密栓した。これを、100℃のオイルバスに浸け、溶液が薄く白濁したところで取り出し冷却した。加熱は1時間まで行い、その時点で白濁していないものは、そのまま取り出し冷却した。この溶液を水で希釈し、4級アンモニウム塩と反応させ、その濁りの度合いからポリアクリル酸を定量した。

#### 【0019】

#### 【表1】

添加物名	添加量 (%)	加熱時間 (分)	ポリアクリル酸量 (ppm)
無し	—	9	3479
硫酸	0.05	11	3410
硫酸	0.1	12	274
硫酸	0.2	60	13
硫酸	0.3	60	21

#### 【0020】実施例2

精製したアクリル酸に60%ヒドラジンを0.1%添加し、ジブチルジチオカルバミン酸銅を50ppm添加した。その溶液に更に以下の重合防止剤を添加し、内容積20mlの蓋付き試験管に5g入れ、窒素ボックス内で100ppmの酸素を含む窒素により5分間バーリングし、試験管をその霧囲気下で密栓した。これを、100℃のオイルバスに浸け、溶液が薄く白濁したところで取り出し冷却した。加熱は1時間まで行い、その時点で白濁していないものは、そのまま取り出し冷却した。この溶液を水で希釈し、4級アンモニウム塩と反応させ、その濁りの度合いからポリアクリル酸を定量した。

#### 【0021】

#### 【表2】

添加物名	添加量 (%)	ポリアクリル酸量 (ppm)
無し	—	1171
硫酸	0.05	1033
硫酸	0.1	1173
硫酸	0.2	70
硫酸	0.3	22
リン酸	0.1	1266
リン酸	0.2	1190
36%塩酸	0.4	1729